

⑤

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-332569

(43)Date of publication of application : 30.11.2000

(51)Int.Cl.

H03H 9/17  
C30B 29/32  
H01L 41/09  
H01L 41/08  
H01L 41/187

(21)Application number : 11-139997

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 20.05.1999

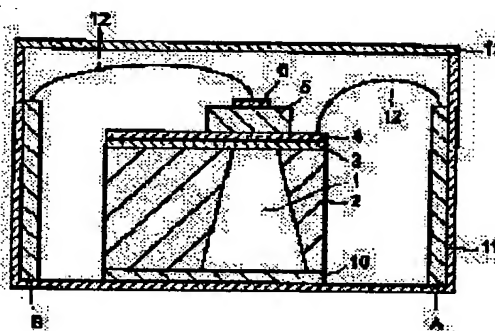
(72)Inventor : YANO YOSHIHIKO  
NOGUCHI TAKAO  
ABE SHUSUKE  
SAITO HISATOSHI

## (54) THIN-FILM PIEZOELECTRIC ELEMENT

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain characteristics of an incommensurably wide band by providing a metal thin film as an epitaxial film on an Si substrate and forming a PZT thin film, which is epitaxial in 90° domain structure wherein (100) orientation and (001) orientation are mixed at a specific atomic ratio  $Ti/(Ti+Zr)$ , on it.

**SOLUTION:** On the Si substrate 2 in which a via hole 1 is formed, a buffer layer 3, a base electrode 4 formed of Pt, a PZT thin film 5, and an upper electrode 6 made of Au are provided in this order. This PZT thin film 5 has a 0.65 to 0.90 of atomic ratio  $Ti/(Ti+Zr)$  and is a 90° domain structure epitaxial film where (100) orientation and (001) orientation are mixed. Further, the base electrode 4 is a (001)-orientation epitaxial film, the reverse surface of the Si substrate 2 is adhered to the bottom surface of a package 11 with a die-bonding agent 10, and the upper part of the package 11 is sealed with a lid 13. Consequently, the constituted thin film bulk wave resonator obtains superior piezoelectric characteristics without polarizing processing the PZT film 5.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-332569  
(P2000-332569A)

(43) 公開日 平成12年11月30日 (2000. 11. 30)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
H 0 3 H	9/17	H 0 3 H 9/17	F 4 G 0 7 7
C 3 0 B	29/32	C 3 0 B 29/32	A 5 J 1 0 8
H 0 1 L	41/09	H 0 1 L 41/08	U
	41/08		D
	41/187	41/18	1 0 1 D
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-139997

(22) 出願日 平成11年5月20日 (1999. 5. 20)

(71) 出願人 000003067

ティーディーケー株式会社  
東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 矢野 義彦

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(72) 発明者 野口 隆男

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(74) 代理人 100082865

弁理士 石井 陽一

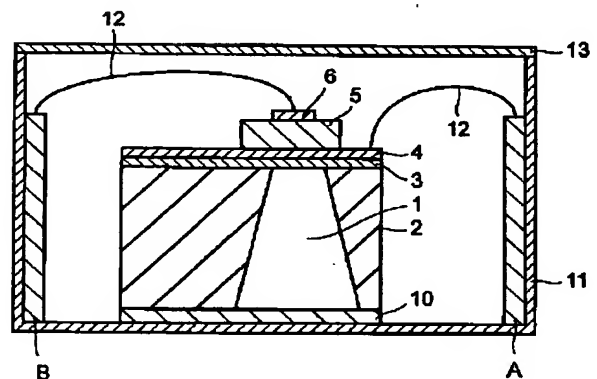
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄膜圧電素子

(57) 【要約】

【課題】 従来に比べ桁違いに広帯域なFBARを実現できる薄膜圧電素子を提供する。

【解決手段】 Si基板2上に、エピタキシャル膜である金属薄膜4を有し、この金属薄膜4上にPZT薄膜5を有し、このPZT薄膜5における原子比Ti/(Ti+Zr)が0.65から0.90の範囲にある薄膜圧電素子。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 Si 基板上に、エピタキシャル膜である金属薄膜を有し、この金属薄膜上に PZT 薄膜を有し、この PZT 薄膜における原子比  $Ti / (Ti + Zr)$  が 0.65 から 0.90 の範囲にある薄膜圧電素子。

【請求項 2】 前記 PZT 薄膜が、(100) 配向と (001) 配向とが混在する 90 度ドメイン構造エピタキシャル膜である請求項 1 の薄膜圧電素子。

【請求項 3】 薄膜バルク波共振子である請求項 1 または 2 の薄膜圧電素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、移動体通信機等に利用される薄膜振動子、薄膜 VCO、薄膜フィルタ、液体噴射装置等に利用される薄膜圧電素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年の移動体通信市場の急速な拡大と機能化したサービスの要求に対して、IMT2000 など新しい通信システムが次々と導入されようとしている。利用周波数は数ギガヘルツへと上昇し、周波数幅も 5MHz から 20MHz 以上と拡大する傾向にある。また、携帯機器の小型化と省電力化が進められる中で、RF 用ならびに IF 用フィルタとしては、主に弾性表面波 (Surface Acoustic Wave: SAW) デバイスが用いられている。SAW 素子においても、新しいシステムに対応すべく、一層の高周波化、広帯域化、低損失化、低価格化が同時に要求されている。これまで、SAW 素子は、デバイス設計技術および生産技術の向上によりユーザからの厳しい要求仕様に対応してきたが、特性向上の限界が近づきつつある。したがって、SAW 素子の将来には、かなり大きな技術革新が必要となる。

【0003】一方、SAW 素子開発とは別に、圧電薄膜によって実現される薄膜バルク波共振子 (Film Bulk Acoustic Resonator: FBAR) は、ギガヘルツ帯で基本共振が可能である。しかし、良質な圧電薄膜がこれまで作製困難であったこと、圧電薄膜およびこれが形成される基板の加工精度が上がらなかったことから、あまり目立った発展を遂げてこなかった。しかし、FBAR を利用して例えばフィルタを構成すれば、超小型化でき、かつ、ギガヘルツ帯において低損失・広帯域動作が可能な上に、半導体集積回路とのモノリシック集積化が可能である。したがって、FBAR は、将来の超小型携帯機への応用に向けて利用価値が大きい。

【0004】 $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$  固溶体である PZT は、高い圧電性を有する強誘電体材料である。したがって PZT を利用すれば、高周波帯域において広帯域動作が可能な FBAR を実現できる可能性があり、例えば、Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 36 (1997) pp. 6069-6072 では、ゾルゲル法により形成された多結晶の PZT 薄膜を用いた FBAR が報告されている。この文献に記載

された PZT 薄膜の組成は、 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$  である。

【0005】しかし、上記文献に記載された FBAR では、PZT 薄膜の分極を行うためのバイアス印加を行わないと共振特性が得られない。また、得られている共振特性も、ギガヘルツ帯の高周波で低損失・広帯域動作させるには不十分である。したがって、PZT 薄膜の電気機械結合係数の向上が必要である。

## 【0006】

10 【発明が解決しようとする課題】ところで、本発明者らは、Si 基板上において PZT 薄膜のエピタキシャル成長の検討を行い、PZT 薄膜を Si 基板上にエピタキシャル成長させる方法を、例えば特開平 9-110592 号公報や特開平 10-223476 号公報において示している。ただし、同公報では、PZT 薄膜を用いての FBAR デバイスの検討は行なっていない。

20 【0007】また、特許第 2568505 号公報には、PZT ではなく  $PbTiO_3$  および La 添加  $PbTiO_3$  ではあるが、これらを MgO 単結晶基板上に配向度の高い薄膜として形成したことが記載されている。同公報では、これらの配向膜について焦電特性が検討され、配向度が高い場合には分極処理を施すことなく大きい出力が得られている。ただし、同公報では FBAR への適用については記載されていない。また、FBAR では、基板の高精度な加工が必要であり、また、半導体集積回路とのモノリシック集積化のために、同公報で使用している MgO 基板ではなく Si 基板上に圧電薄膜を形成しなければならない。

30 【0008】このように、これまで、PZT 薄膜を FBAR に適用するための検討は行われていない。したがって、Si 基板と PZT 薄膜とを組み合わせた FBAR であって、広帯域動作が可能な共振特性に優れたものは提案されていない。

【0009】そこで、本発明は、従来に比べ桁違いに広帯域な FBAR を実現できる薄膜圧電素子を提供することを目的とする。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的は、下記 (1) ~ (3) のいずれかの構成により達成される。

40 (1) Si 基板上に、エピタキシャル膜である金属薄膜を有し、この金属薄膜上に PZT 薄膜を有し、この PZT 薄膜における原子比  $Ti / (Ti + Zr)$  が 0.65 から 0.90 の範囲にある薄膜圧電素子。

(2) 前記 PZT 薄膜が、(100) 配向と (001) 配向とが混在する 90 度ドメイン構造エピタキシャル膜である上記 (1) の薄膜圧電素子。

(3) 薄膜バルク波共振子である上記 (1) または (2) の薄膜圧電素子。

## 【0011】

50 【発明の実施の形態】本発明者らは、エピタキシャル成

長した PZT 薄膜を圧電薄膜として Si 基板上に備える FBAR の共振特性が、PZT 薄膜の組成に大きく依存することを突き止めた。そして、原子比  $Ti/(Ti+Zr)$  を上記範囲内とすることにより、桁違いに広帯域な FBAR を PZT 薄膜の分極処理なしで実現できることを見いだした。以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。なお、以下の説明において  $Ti/(Ti+Zr)$  とあるのは、すべて原子比である。

【0012】一般に、圧電体の圧電特性は、結晶の分極の大きさ、分極軸の配列等に依存する。本発明で用いる PZT 薄膜においても、その圧電性は、薄膜を構成する結晶のドメイン構造、配向性、結晶性等の結晶性状に依存すると考えられる。PZT 薄膜の結晶性状を検討するにあたって、まず、本明細書で使用する表現について説明する。

【0013】本明細書において単一配向膜とは、基板表面と平行に目的とする結晶面が揃っている結晶化膜のことを意味する。例えば (001) 単一配向膜は、膜面とほぼ平行に (001) 面が存在する膜を意味する。具体的には、X 線回折による測定を行ったとき、目的とする面以外のものの反射ピーク強度が目的とする面の最大ピーク強度の 10% 以下、好ましくは 5% 以下である膜である。例えば、(00L) 単一配向膜、すなわち c 面単一配向膜は、膜の  $2\theta-\theta$  X 線回折で (00L) 面以外の反射強度が、(00L) 面反射の最大ピーク強度の 10% 以下、好ましくは 5% 以下のものである。なお、本明細書において (00L) は、(001) 系列の面、すなわち (001) や (002) などの等価な面を総称する表示である。また、(H00) も同様に、(100) や (200) などの等価な面を総称する表示である。

【0014】また、本明細書において単にエピタキシャル膜というときは、単一配向のエピタキシャル膜を意味する。単一配向のエピタキシャル膜とは、上記した単一配向膜であって、かつ、膜面内を X-Y 面とし、膜厚方向を Z 軸としたとき、結晶が X 軸、Y 軸および Z 軸方向にともにそろって配向している膜である。具体的には、第一に、X 線回折による測定を行ったとき、目的とする面以外のものの反射のピーク強度が目的とする面の最大ピーク強度の 10% 以下、好ましくは 5% 以下である必要がある。例えば、(001) エピタキシャル膜、すなわち c 面エピタキシャル膜では、膜の  $2\theta-\theta$  X 線回折で (00L) 面以外のピーク強度が、(00L) 面の最大ピーク強度の 10% 以下、好ましくは 5% 以下である。第二に、反射高速電子線回折 (Reflection High Energy Electron Diffraction: RHEED) において、スポットまたはストリークパターンを示す必要がある。RHEED においてリング状パターンまたはハローパターンを示す場合には、エピタキシャル膜とはいえない。なお、RHEED 評価は、膜面内における結晶軸の配向の指標である。

【0015】また、本明細書において 90 度ドメイン構造エピタキシャル膜とは、少なくとも室温において、第一に、膜の  $2\theta-\theta$  X 線回折で (00L) および (H00) 面以外のピーク強度が、(00L) または (H00) 面の最大ピーク強度の 10% 以下、好ましくは 5% 以下である必要がある。第二に、RHEED 評価でスポットまたはストリークパターンを示す必要がある。

【0016】PZT は、正方晶では [001] 方向に、菱面体晶では [111] 方向に分極軸をもつ。PZT セラミックスは、一般に室温では、 $Ti/(Ti+Zr) = 0.5$  付近以上で正方晶、 $Ti/(Ti+Zr) = 0.4$  付近以下で菱面体晶、0.4 から 0.5 付近は、MPB 組成といわれ、正方晶と菱面体晶との混合結晶となり、この MPB 組成付近において圧電定数が最も高くなり、優れた共振特性が得られる。例えば前記した Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 36 (1997) pp. 6069-6072 に記載されている多結晶 PZT 薄膜においても、上記 MPB 組成を利用している。

【0017】しかし、エピタキシャル成長により PZT を薄膜化した場合、どのような結晶性状において良好な圧電性が得られるかについては、明らかになっていない。そのため、本発明者らは、まず、PZT 薄膜を、分極軸の方向に配向した薄膜とすること、具体的には、少なくとも正方晶 (001) 配向結晶を有する薄膜とすることを試みた。正方晶 (001) 配向膜とするためには、その薄膜を成長させる際に、これらの方位に相当する方向に配向させることが重要となる。PZT は、常温では正方晶であるが 500℃ 以上では高温相である立方晶となる。したがって、成長温度を 500℃ 以上とし、かつ、その際に立方晶 (100) 配向のエピタキシャル膜として成長させることができれば、成長後、冷却する間に正方晶に転移したときに、正方晶 (001) 配向のエピタキシャル膜、または、(100) 配向と (001) 配向とが混在する 90 度ドメイン構造エピタキシャル膜となる。PZT 薄膜が (001) 配向エピタキシャル膜となるか 90 度ドメイン構造エピタキシャル膜となるかは、基板との熱膨張率差、PZT 薄膜の下地 (本発明では金属薄膜) との格子定数差、および PZT 薄膜の格子定数によって決まる。

【0018】本発明者らは、図 1 に示す構成の FBAR において、その共振特性が PZT 薄膜の結晶性状にどのように依存するかについて検討した。

【0019】図示する FBAR は、ピアホール 1 が形成された Si (100) 単結晶基板 (以下、単に Si 基板という) 2 を有し、Si 基板 2 上に、酸化シリコン層/酸化ジルコニウム層/酸化イットリウム層からなる厚さ 50nm のパッド層 3、Pt からなる厚さ 100nm の下地電極 4、厚さ 0.5 μm の PZT 薄膜 5 および Au からなる厚さ 100nm の上部電極 6 をこの順で設けたものである。ピアホール 1 は、図中下面側から Si を異方性

エッチングすることにより形成したものであり、このビアホール1により、その上に積層された薄膜がダイヤフラムを構成している。Si基板2の下面は、ダイボンド剤10によりパッケージ11の底面に接着され、パッケージ11の上部は蓋13により封止されている。なお、この構造は、Si基板上に薄膜および電極を形成し、エッチング加工した後、ダイシング装置を用いてチップに分割し、このチップをパッケージに接着することにより作製した。パッケージ11内には、外部と連絡する外部接続端子A、Bが存在し、これらは、ワイヤ12を介して下地電極4、上部電極6とそれぞれ電氣的に接続している。このFBARにおいて、ビアホール1上のPZT薄膜5と、これを挟む下地電極4および上部電極6とが、圧電バルク振動素子を構成する。

【0020】下地電極4は、蒸着法により形成した。PZT薄膜5は、Si基板2上面の全面に多元蒸着法により膜形成した後、フォトリソグラフィ技術を用いて、ビアホール1上を除く領域を部分的にエッチング除去することにより形成した。PZT薄膜5の組成は、 $Ti/(Ti+Zr)=0.3\sim 1.0$ の範囲内に設定した。上部電極6は、ビアホール1上に形成した。上部電極6は矩形状とし、その平面寸法は $25\mu m \times 50\mu m$ とした。

【0021】下地電極4が(001)配向エピタキシャル膜であることは、FBAR作製の際に、X線回折およびRHEEDにより確認した。すなわち、RHEEDにおいてストリークパターンが得られ、また、 $2\theta-\theta$ X線回折において、(00L)面以外のピーク強度が検出限界以下、すなわち、(001)面の最大ピーク強度の0.1%以下であった。

【0022】また、 $Ti/(Ti+Zr)=0.5\sim 1.0$ において、PZT薄膜5がペロブスカイト構造の(001)配向エピタキシャル膜または(100)配向と(001)配向とが混在する90度ドメイン構造エピタキシャル膜であることも、同様に確認した。すなわち、いずれの薄膜でもRHEEDにおいてストリークパターンが得られた。また、 $2\theta-\theta$ X線回折において、(001)配向膜においては、(00L)面以外のピーク強度は検出限界以下、すなわち、(001)面の最大ピーク強度の0.1%以下であり、90度ドメイン構造膜では、(00L)面および(H00)面以外のピーク強度は検出限界以下、すなわち、(001)面の最大ピーク強度の0.1%以下であった。一方、PZT薄膜5において $Ti/(Ti+Zr)$ が0.5未満である場合には、RHEEDパターンがリング状であった。

【0023】このFBARのPZT薄膜5について、その組成と結晶性状との関係を、実験結果に基づいて説明する。

【0024】 $Ti/(Ti+Zr)$ が0.4以下の組成では、Ptの格子定数とPZTの格子定数とのミスマッ

チが大きく、結晶性の高いPZT薄膜は得られなかった。例えば、 $Ti/(Ti+Zr)$ が0.4であるPZTの格子定数は、成長温度(600℃)において0.409nmであり、一方、Si基板上にエピタキシャル成長したPt薄膜の格子定数は前記成長温度において0.394nmである。この場合のミスマッチは3.8%と大きいため、結晶性が良好とはならない。 $Ti/(Ti+Zr)$ が0.4未満の場合には、さらにミスマッチが大きくなる。一方、 $Ti/(Ti+Zr)$ が0.4を超える場合にはミスマッチが小さくなり、PZT薄膜の良好なエピタキシャル成長が可能となる。ちなみに、 $Ti/(Ti+Zr)$ が1.0の場合には、ミスマッチが0.75%である。

【0025】 $Ti/(Ti+Zr)$ が0.5以上であるPZT薄膜について、X線回折により(100)面の反射強度I(100)と(001)面の反射強度I(001)との比を調べた。結果を図2に示す。図2から、 $Ti/(Ti+Zr)$ が0.6未満では、(001)単一配向膜になっていることがわかる。一方、 $Ti/(Ti+Zr)$ が0.6以上では、90度ドメイン構造膜となっており、 $Ti$ 比が高くなるほどaドメインが増加している。PZTの結晶は $Ti$ 比が高くなるほどa軸とc軸との比(テトラゴナリティー)が高くなる。テトラゴナリティーの高い組成では、a軸とc軸との間での格子定数差が大きいため、aドメインが激しく出ると考えられる。

【0026】図3に、それぞれの組成における(001)配向結晶のc軸格子定数を測定した結果を示す。なお、図3に示す点線は、PZTセラミックスのc軸格子定数である。セラミックスでは、薄膜と異なり下地の格子定数に依存した応力が生じないため、図中の点線がほぼ本来の格子定数である。 $Ti/(Ti+Zr)$ が0.6以下のとき、図2で示すように(001)単一配向膜になるにもかかわらず、図3ではc軸が短くなっている。この組成域では、Si基板との熱膨張係数の差により、エピタキシャル成長後の冷却過程でa軸が伸ばされ、その結果、c軸はa軸よりも短くなる。 $Ti/(Ti+Zr)$ が0.65以上では、図2に示すようにテトラゴナリティーが高い。そのため、aドメインが多量に発生して、冷却過程でのSi基板との熱膨張係数差による応力が緩和される。その結果、図3に示すように、PZT薄膜のc軸格子定数がセラミックスのc軸格子定数に近づいている。

【0027】次に、上記FBARの接続端子AB間において実際に共振特性を測定したところ、PZT薄膜の $Ti/(Ti+Zr)$ が0.5である場合、すなわち、(001)配向性は高いがc軸の格子定数が小さい場合には、共振特性が全く得られなかった。また、 $Ti/(Ti+Zr)$ が1.0である場合、すなわち、c軸の格子定数は大きい(001)配向性が低い場合には、

AB間で電流リークが発生し、共振特性測定が不可能となってしまう。なお、 $Ti/(Ti+Zr)=1.0$ は、チタン酸鉛である。

【0028】 $Ti/(Ti+Zr)$ が0.5付近の組成は、上述したようにPZTのバルクセラミックスにおいてMPB組成といわれるもので、MPB組成付近では圧電定数が最も高く、優れた共振特性が得られる。しかし、エピタキシャル成長させたPZT薄膜においては、共振特性すら得られなかった。

【0029】そこで、PZTの $Ti/(Ti+Zr)$ が0.75であるFBARについて測定を行った。すると、2GHz付近で鋭い共振が得られた。このときの共振特性を図4に示す。この共振特性における共振周波数および反共振周波数から圧電定数 $e_{33}$ および弾性定数 $C_{33}$ を求めたところ、 $e_{33}=14.3C/m^2$ 、 $C_{33}=8.8 \times 10^{10}N/m^2$ であり、 $e_{33}$ が非常に高い値であった。さらに、容量の電極面積依存性の測定結果からPZT薄膜の比誘電率を見積ると、約300であった。これらの値から電気機械結合係数 $k$ の2乗を求めると、 $k^2=47\%$ であり、従来に比べ10倍以上の値が得られた。この特性を利用すれば、桁違いに広帯域のFBARが実現できる。

【0030】PZT薄膜の組成をふって共振特性を調べるにより、PZT薄膜の好ましい組成域を探った結果、PZTの90度ドメイン構造エピタキシャル膜において優れた共振特性を得るためには、 $Ti/(Ti+Zr)$ が0.65~0.90までの範囲にあることが必要であり、0.70から0.85の範囲であることが好ましいことがわかった。すなわち、PZT薄膜における $Ti/(Ti+Zr)$ を、0.65、0.70、0.75、0.80、0.85、0.90として、実際の共振特性を調べた結果、これらのFBARすべてにおいて共振特性が得られ、かつ、これらすべてのFBARは、圧電定数 $e_{33}$ が $10C/m^2$ 以上、電気機械結合係数 $k^2$ が30%以上と優れた圧電特性を示した。また、上記原子比を0.70、0.75、0.80、0.85としたFBARでは、圧電定数 $e_{33}$ が $14C/m^2$ 以上、電気機械結合係数 $k^2$ が40%以上と極めて優れた特性が実現した。

【0031】以上の結果から、FBARにおいて、エピタキシャル成長したPZT薄膜が優れた圧電性を示す組成範囲は、セラミックス（バルク体）や多結晶薄膜において知られている好ましい組成範囲から類推できるものではないことがわかる。エピタキシャル成長したPZT薄膜を用いたFBARでは、PZT薄膜の $Ti/(Ti+Zr)$ を、バルクセラミックスにおける最適組成からずらすことにより、従来にない高特性が得られる。

【0032】本発明者らは、PZT薄膜における圧電特性の組成依存性が、PZTセラミックスと全く異なった挙動を示す理由を、以下のように考えた。すなわち、PZT薄膜が優れた圧電性を示す条件は、(i)自発分極 $P_s$

が一方方向に揃っている、すなわち(001)配向性が高いこと、(ii)自発分極 $P_s$ が大きい、すなわち、c軸の格子定数が大きいこと、の2つであると考えられる。しかし、図2および図3に示される結果からみて、エピタキシャル成長させたPZT薄膜においては、上記2条件を共に満足することは不可能である。そのため、Si基板上に、エピタキシャル膜であるPt薄膜を介してエピタキシャル成長したPZT薄膜を備えるFBARでは、PZT薄膜の組成を、上記条件(i)をある程度満足すると共に上記条件(ii)もある程度満足するものとするにより、優れた共振特性が得られると考えられる。

【0033】この考察に基づき、本発明における $Ti/(Ti+Zr)$ の限定理由を説明すると、以下になる。 $Ti/(Ti+Zr)$ が0.65未満であると、(001)単一配向またはこれに近い状態にはなるがc軸が収縮してしまうため、圧電性が得られないと考えられる。また、上記原子比が0.4以下では、PZT薄膜と基板との格子定数のミスマッチが大きくなって、良好なエピタキシャル成長が不可能となる。一方、 $Ti/(Ti+Zr)$ が0.90を超えると、(001)配向結晶のc軸は十分に伸びているが、この組成のPZTはa軸とc軸との格子定数の差が大きいため、ドメイン構造となったPZT薄膜中のドメイン境界において格子欠陥を生じ、これにより上部電極と下地電極との間で電気的リークが発生してしまうと考えられる。

#### 【0034】薄膜圧電素子の各部の構成

次に、本発明の薄膜圧電素子の各部の構成を、より詳細に説明する。

#### 【0035】基板

本発明では基板としてSiを用いる。特にSi単結晶の(100)面が基板表面となるように用いた場合、特性の優れたPZTエピタキシャル膜が得られるので、好ましい。また、FBAR作製工程においてビアホール形成の際に、異方性エッチングを効果的に利用できる点でも好ましい。なお、Si基板と、金属薄膜（下地電極）、PZT薄膜および後述するバッファ層とは、それぞれの面内に存在する軸同士も平行であることが好ましい。

#### 【0036】バッファ層

図1において、金属薄膜（下地電極4）と基板2との間に存在するバッファ層3は、必須ではないが設けることが好ましい。このバッファ層は、Si基板上に高品質の金属薄膜をエピタキシャル成長させる機能、絶縁体としての機能、および、エッチング加工によりビアホールを形成する際のエッチングストッパー層としての機能をもつ。

【0037】本発明の薄膜圧電素子では、PZT薄膜を挟む一対の電極の一方として、また、PZT薄膜の下地として、Si基板上に金属薄膜を設ける。結晶性の良好なPZT薄膜を得るためには、この金属薄膜を、単結晶に近いエピタキシャル膜として形成することが必要とな

る。金属薄膜をこのようなエピタキシャル膜として形成するためには、本出願人による特開平9-110592号公報に記載された方法を利用することが好ましい。この方法では、Si単結晶基板上に(001)配向の $ZrO_2$ 薄膜、安定化ジルコニア薄膜、希土類元素酸化物薄膜等を含むバッファ層を設け、このバッファ層上に、 $BaTiO_3$ 等からなる(001)配向のペロブスカイト層を形成し、このペロブスカイト層上に、Pt等からなる金属薄膜を形成することにより、金属薄膜をエピタキシャル膜とできる。この方法においてバッファ層上にペロブスカイト層を設けるのは、 $ZrO_2$ (001)薄膜上にPt薄膜を直接形成すると、Ptが(111)配向または多結晶となって、Pt(100)単一配向膜を形成することができないからである。 $ZrO_2$ (001)薄膜上においてPtが(111)配向となるのは、 $ZrO_2$ (001)面とPt(100)面との間で格子不整合が大きいために、Ptはエピタキシャル成長するよりも、すなわち(100)面を成長面として成長するよりも、エネルギー的に安定な(111)面を成長面として成長するからである。

【0038】しかし、上記ペロブスカイト層の形成には手間がかかり、特に、均質で、設計通りの組成をもつペロブスカイト層を形成することは難しい。具体的には、Zrを含有するバッファ層上に、ペロブスカイト層として $BaTiO_3$ 薄膜を形成する際には、 $BaZrO_3$ 等の(110)配向しやすい物質が形成されやすい。また、上記特開平9-110592号公報では、大面積の均質な薄膜が形成できる方法として、酸化性ガス中で金属蒸気を基板表面に供給する蒸着法を用いているが、この方法で $BaTiO_3$ 薄膜を形成する場合、基板表面に酸化物として堆積したときに $Ba:Ti=1:1$ となるように、BaおよびTiの蒸発量を正確に制御する必要がある。

【0039】そこで、 $BaTiO_3$ 薄膜を設けることなく、エピタキシャル膜であるPt薄膜を形成できるバッファ層として、以下に説明するバッファ層を利用することが好ましい。

【0040】このバッファ層は、金属薄膜との界面が{111}ファセット面を含むことが特徴である。ファセット面の存在によりバッファ層と金属薄膜との接触面積が増すので、FBARを作製する際のマイクロマシニング過程で生じ得る金属薄膜の剥離を抑制できる、という利点もある。

【0041】図5(a)に、バッファ層表面のファセット面の模式図を示す。図5(b)に、このファセット面を拡大して示す。バッファ層は、立方晶(100)配向、正方晶(001)配向または単斜晶(001)配向のエピタキシャル膜なので、このファセット面は、{111}ファセット面である。金属薄膜は、バッファ層の{111}ファセット面上に{111}配向膜としてエ

ピタキシャル成長する。金属薄膜の成長に伴って、ファセット面により構成される凹部は埋められ、最終的に、図5(c)に示すように金属薄膜の表面は平坦となり、かつ、この表面は基板表面に平行となる。この表面は、立方晶(100)面となるが、結晶格子の歪み等により正方晶(001)面となることもある。

【0042】ファセット面の寸法は特に限定されないが、ファセット面の高さ、すなわち、バッファ層の面内と直交する平面に投影したときの寸法が小さすぎると、バッファ層表面にファセット面を設けたことによる効果が小さくなるので、投影寸法は5nm以上であることが好ましい。一方、この投影寸法が大きき場合、それに伴って金属薄膜を厚くしないと金属薄膜表面が平坦にならなくなる。しかし、金属薄膜を厚くするとクラックが発生しやすくなるので、上記投影寸法は30nm以下であることが好ましい。なお、上記投影寸法は、バッファ層断面の透過型電子顕微鏡写真から求める。

【0043】上記界面におけるファセット面の比率は、好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上である。ファセット面の比率が低すぎると、金属薄膜を良質なエピタキシャル膜として成長させることが困難となる。なお、本明細書におけるファセット面の比率は、バッファ層断面の透過型電子顕微鏡写真から以下のようにして求めた面積比である。バッファ層表面の測定対象領域の長さ(面内方向の長さ)をBとし、面内と平行な表面(ファセット面以外)の合計長さをHとすると、上記比率は、 $[1 - (H/B)^2]$ で表される。上記測定対象領域の長さBは、1 $\mu$ m以上とする。

【0044】表面に{111}ファセット面を形成するために、バッファ層は、希土類元素酸化物を主成分とするか、酸化ジルコニウムを主成分とするか、Zrの一部を希土類元素もしくはアルカリ土類元素で置換した酸化ジルコニウムを主成分とすることが好ましい。なお、本明細書における希土類元素は、ScおよびYを含むものとする。このようなバッファ層は、立方晶(100)配向または単斜晶(001)配向のとき、表面にファセット面を出現させることが可能である。

【0045】希土類元素およびアルカリ土類元素をRで表すと、バッファ層の組成は、 $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ で表すことができる。x=0である酸化ジルコニウム( $ZrO_2$ )は、高温から室温にかけて立方晶→正方晶→単斜晶と相転移を生じるが、希土類元素またはアルカリ土類元素の添加により立方晶は安定化する。 $ZrO_2$ に希土類元素またはアルカリ土類元素を添加した酸化物は、一般に安定化ジルコニアと呼ばれる。本発明では、 $ZrO_2$ 安定化のための元素として希土類元素を用いることが好ましい。

【0046】本発明では、ファセット面が形成可能であれば $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ におけるxは特に限定されない。ただし、Jpn. J. Appl. Phys. 27(8)L1404-L1405(1988)に



は、希土類元素安定化ジルコニアにおいて  $x$  が 0.2 未満である組成域では正方晶または単斜晶の結晶になることが報告されており、また、J. Appl. Phys. 58 (6) 2407-2409 (1985) には、正方晶または単斜晶となる組成域においては、得ようとするもの以外の配向面が混入し、単一配向のエピタキシャル膜が得られないことが報告されている。しかし、本発明者らが検討を重ねた結果、後述する蒸着法を利用することにより、 $x$  が 0.2 未満の組成でもエピタキシャル成長が可能となり、良好な結晶性が得られる。高純度の  $ZrO_2$  膜は、絶縁抵抗が高くなり、リーク電流が小さくなるので、絶縁特性を必要とする場合には好ましい。ただし、ファセット面の形成を容易にするためには、 $x$  を 0.2 以上とすることが好ましい。

【0047】一方、バッファ層を Si 単結晶基板に接して形成する場合、 $x$  が 0.75 を超える組成域では、立方晶ではあるが、(100) 単一配向が得られにくく、

(111) 配向の結晶が混入したり、(111) 単一配向となったりしてしまう。したがって、Si 単結晶基板上にバッファ層を直接形成する際には、 $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$  において  $x$  を 0.75 以下、特に 0.50 以下とすることが好ましい。

【0048】ただし、Si 単結晶基板上に、適当な下地層を介してバッファ層を形成することにより、 $x$  が大きい場合でもバッファ層を立方晶 (100) 単一配向とすることができる。このような下地層としては、酸化ジルコニウムまたは安定化ジルコニアからなる立方晶 (100) 配向、正方晶 (001) 配向または単斜晶 (001) 配向の薄膜が好ましい。なお、下地層では、バッファ層よりも  $x$  を小さい値に設定することになる。

【0049】安定化ジルコニア薄膜が含む希土類元素は、安定化ジルコニア薄膜に接する薄膜または基板の格子定数に応じ、これらと安定化ジルコニア薄膜との格子定数がマッチングするように適宜選択すればよい。希土類元素の種類を固定したまま  $x$  を変更すれば安定化ジルコニアの格子定数を変えることができるが、 $x$  だけの変更ではマッチング調整可能領域が狭い。しかし、希土類元素を変更すれば格子定数を比較的大きく変更することができるので、マッチングの最適化が容易となる。例えば Y に替えて Pr を用いれば、格子定数を大きくすることができる。

【0050】なお、酸素欠陥を含まない酸化ジルコニウムは化学式  $ZrO_2$  で表わされるが、安定化ジルコニアは、添加した安定化元素の種類、量および価数により酸素の量に変化し、 $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$  における  $\delta$  は、通常、0~1.0 となる。

【0051】バッファ層は、組成が連続的ないし段階的に変化する傾斜組成構造であってもよい。傾斜組成構造とする場合、 $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$  における  $x$  が、バッファ層の裏面側から表面側 (金属薄膜側) に向かって増大する構成とすることが好ましい。上記した下地層を設ける

場合、下地層がバッファ層の一部と考えれば、このバッファ層は、組成が段階的に変化するものといえる。

【0052】バッファ層に用いる希土類元素は、Sc、Y、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb および Lu の少なくとも 1 種を選択すればよいが、希土類元素酸化物には、六方晶である希土類 a 型構造となりやすいものが存在するので、安定して立方晶の酸化物となる元素を選択することが好ましい。具体的には、Sc、Y、Ce、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb および Lu の少なくとも 1 種が好ましく、これらのうちから、酸化物としたときの格子定数やその他の条件に応じて適宜選択すればよい。

【0053】バッファ層には、特性改善のために添加物を導入してもよい。例えば、Al および Si は、膜の抵抗率を向上させる効果がある。さらに、Mn、Fe、Co、Ni などの遷移金属元素は、膜中において不純物による準位 (トラップ準位) を形成することができ、この準位を利用することにより導電性の制御が可能になる。

【0054】なお、下地層やバッファ層として用いる  $ZrO_2$  薄膜において、Zr の比率の上限は現在のところ 99.99mol% 程度である。また、現在の高純度化技術では  $ZrO_2$  と  $HfO_2$  との分離は難しいので、 $ZrO_2$  の純度は、通常、Zr + Hf での純度を指している。したがって、本明細書における  $ZrO_2$  の純度は、Hf と Zr とを同元素とみなして算出された値であるが、 $HfO_2$  は上記  $ZrO_2$  薄膜において  $ZrO_2$  と全く同様に機能するため、問題はない。また、このことは、上記安定化ジルコニアにおいても同様である。

【0055】バッファ層の厚さは特に限定されず、適切な寸法のファセット面が形成されるように適宜設定すればよいが、好ましくは 5~1000nm、より好ましくは 25~100nm である。バッファ層が薄すぎると均一なファセット面を形成することが困難であり、厚すぎるとバッファ層にクラックが発生することがある。なお、下地層の厚さは、下地層が均質なエピタキシャル膜となり、表面が平坦で、クラックが発生しないように適宜決定すればよいが、通常、2~50nm とすることが好ましい。

#### 40 【0056】金属薄膜

下地電極として利用される金属薄膜は、エピタキシャル膜であって、(100) 配向膜、または (001) 配向膜であればよい。結晶性および表面性の良好な金属薄膜上に P Z T 薄膜を形成すれば、特性の良好な薄膜バルク共振器等の各種電子デバイスが実現する。また、金属薄膜は、薄膜積層体中において応力を吸収する役割を果たすので、金属薄膜の上に形成される薄膜のクラック発生を防ぐ効果も示す。

【0057】表面にファセット面が存在するバッファ層を用いる場合、その表面に設けられる金属薄膜は、前述

したように、ファセット面により構成される凹部を埋めながら成長し、最終的に金属薄膜表面は平坦となり、かつ、基板表面に平行となる。このとき金属薄膜は、通常、膜面と平行に(100)面が配向した立方晶エピタキシャル膜となっているが、応力によって結晶が変形して、例えば正方晶(001)配向のエピタキシャル膜となることもある。

【0058】金属薄膜は、Pt、Ir、PdおよびRhの少なくとも1種を主成分とすることが好ましく、これらの金属の単体またはこれらの金属を含む合金から構成されることが好ましい。また、金属薄膜は、組成の異なる2種以上の薄膜から構成されていてもよい。

【0059】金属薄膜の厚さは用途により異なるが、好ましくは10~500nm、より好ましくは50~150nmであり、結晶性、表面性を損なわない程度に薄いことが好ましい。より具体的には、バッファ層のファセット面により構成される凹凸を埋めるためには、厚さを30nm以上とすることが好ましく、100nm以上の厚さとするれば、十分な表面平坦性が得られる。また、電極として十分に機能させるためには、厚さを50~500nmとすることが好ましい。

【0060】なお、金属薄膜の比抵抗は、好ましくは $10^{-7} \sim 10^3 \Omega \text{cm}$ 、より好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-2} \Omega \text{cm}$ である。

#### 【0061】PZT薄膜

PZT薄膜は、上述したようにエピタキシャル成長したものであって、(100)配向と(001)配向とが混在する90度ドメイン構造エピタキシャル膜であることが好ましい。そして、PZT薄膜の $Ti/(Ti+Zr)$ は、上記範囲内である。PZT薄膜は、上記実施例では多元蒸着法により形成したが、このほか、例えばMBE法やRFマグネトロンスパッタ法などによって形成することもできる。PZT薄膜の厚さは、必要とされる共振周波数に応じて適宜設定すればよいが、通常、0.05~5 $\mu\text{m}$ の範囲から選択する。

【0062】通常、PZTは $PbZrO_3-PbTiO_3$ 固溶体を意味するが、本発明において原子比 $Pb/(Ti+Zr)$ は、1である必要はない。ただし、好ましくは0.8~1.3であり、より好ましくは0.9~1.2である。 $Pb/(Ti+Zr)$ をこのような範囲にすることによって、良好な結晶性が得られる。また、 $Ti+Zr$ に対するOの比率は、3に限定されるものではない。ペロブスカイト材料によっては、酸素欠陥または酸素過剰で安定したペロブスカイト構造を組むものがあるので、原子比 $O/(Ti+Zr)$ は、通常、2.7~3.3程度である。なお、PZT薄膜の組成は、蛍光X線分析により測定することができる。

【0063】本発明において、PZT薄膜はPb、ZrおよびTiから構成されることが好ましいが、これらのほかに、添加元素や不純物元素を含有していてもよい。

例えば、現在の高純度化技術では $ZrO_2$ と $HfO_2$ との分離は難しいので、PZT薄膜中には不純物として $HfO_2$ が混入することがある。ただし、 $HfO_2$ の混入はPZT薄膜の特性に大きな影響は与えないため、特に問題はない。PZT薄膜に存在する不純物元素や添加元素としては、例えば希土類元素(ScおよびYを包含する)、Bi、Ba、Sr、Ca、Cd、K、Na、Mg、Nb、Ta、Hf、Fe、Sn、Al、Mn、Cr、W、Ruが挙げられる。本発明では、これら置換元素ないし不純物元素のうち、希土類元素、Bi、Ba、Sr、Ca、Cd、K、Na、MgはZrを置換するものとし、Nb、Ta、Hf、Fe、Sn、Al、Mn、Cr、W、RuはTiを置換するものとして $Ti/(Ti+Zr)$ を計算し、その結果が前記範囲内にあればよい。Pb、ZrおよびTiにおける置換元素ないし不純物元素の置換率は、それぞれ好ましくは10%以下、より好ましくは5%以下である。なお、PZT薄膜中には、このほかの元素、例えばAr、N、H、Cl、C、Cu、Ni、Ptなどが微量添加物ないし不可避的不純物として含まれていてもよい。

#### 【0064】結晶性および表面性

バッファ層、金属薄膜および下地層の結晶性は、XRD(X線回折)における反射ピークのロッキングカーブの半値幅や、RHEED像のパターンで評価することができる。また、表面性は、RHEED像のパターンおよび透過型電子顕微鏡で評価することができる。

【0065】具体的には、X線回折において、(200)面または(002)面[希土類c型構造のバッファ層では(400)面]の反射のロッキングカーブの半値幅がいずれも $1.50^\circ$ 以下となる程度の結晶性を有していることが好ましい。なお、ロッキングカーブの半値幅の下限値は特になく、小さいほど好ましいが、現在のところ、前記下限値は一般に $0.7^\circ$ 程度、特に $0.4^\circ$ 程度である。また、RHEEDにおいては、像がスポット状である場合、表面に凹凸が存在していることになり、ストリーク状である場合、表面が平坦であることになる。そして、いずれも場合でも、RHEED像がシャープであれば、結晶性に優れていることになる。

#### 【0066】形成方法

バッファ層および金属薄膜の形成には、蒸着法、MBE法、RFマグネトロンスパッタ法などを用いることが好ましく、特に、特開平10-17394号公報に記載された方法を用いることが好ましい。

【0067】なお、本発明は、FBARに適用された場合に最も効果が高いが、このほか、例えば移動体通信用の薄膜振動子、薄膜VCO、薄膜フィルタ、周波数ホッピング用の高速周波数シンセサイザ、液体噴射装置等に利用される圧電素子にも適用可能である。

#### 【0068】

【発明の効果】本発明の薄膜圧電素子では、エピタキシ

ヤル成長したPZT薄膜において、組成や結晶配列が最適化されているので、桁違いに広帯域なFBARなどの高性能な圧電デバイスが実現できる。また、優れた圧電特性が、PZT薄膜を分極処理することなく実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】FBARの実施例を示す断面図である。

【図2】エピタキシャル成長したPZT薄膜におけるI(100)/I(001)と組成との関係を示すグラフである。

【図3】エピタキシャル成長したPZT薄膜における(001)配向結晶のc軸格子定数と組成との関係を示すグラフである。

【図4】本発明を適用したFBARの共振特性を示すグラフである。

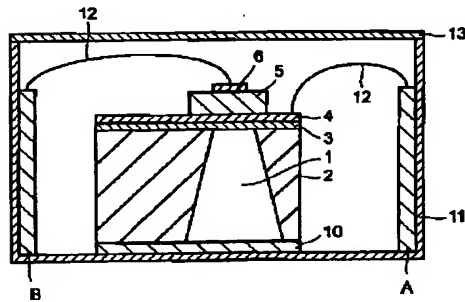
【図5】(a)は、パッファ層表面の{111}ファセ

ット面の模式図であり、(b)はその拡大図であり、(c)は、このファセット面上に金属薄膜を形成した状態を示す模式図である。

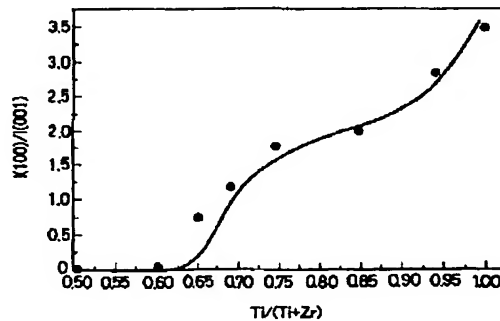
【符号の説明】

- 1 ピアホール
- 2 Si基板
- 3 パッファ層
- 4 下地電極
- 5 PZT薄膜
- 6 上部電極
- 10 ダイボンド剤
- 11 パッケージ
- 12 ワイヤ
- 13 蓋
- A、B 外部接続端子

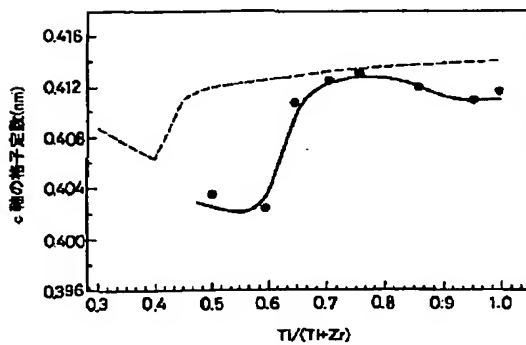
【図1】



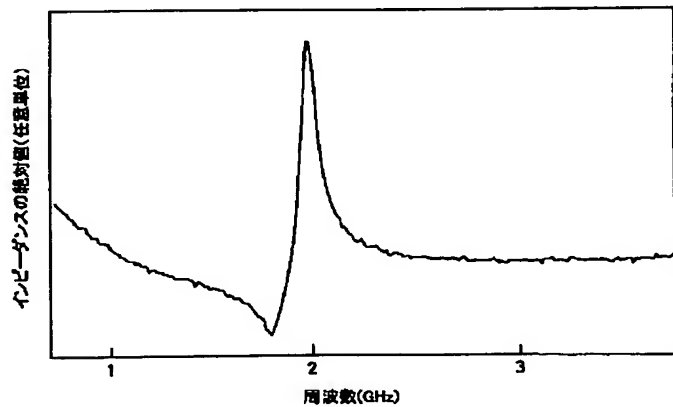
【図2】



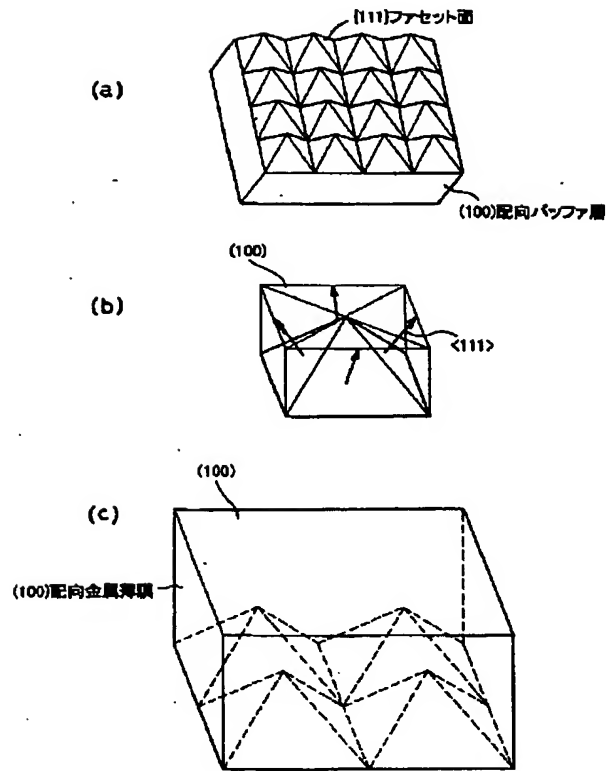
【図3】



【図4】



【図 5】



フロントページの続き

(72)発明者 阿部 秀典  
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ  
ーディーケイ株式会社内

(72)発明者 斉藤 久俊  
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ  
ーディーケイ株式会社内

Fターム(参考) 4G077 AA03 AA07 AB02 BC43 DA01  
ED06 EF02  
5J108 BB05 CC04 EE03 KK01 MM08

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The thin film piezoelectric device which has the metal thin film which is an epitaxial film on Si substrate, has a PZT thin film on this metal thin film, and has atomic-ratio  $\text{Ti}/(\text{Ti}+\text{Zr})$  in this PZT thin film in the range of 0.65 to 0.90.

[Claim 2] The thin film piezoelectric device of the claim 1 whose aforementioned PZT thin film is a 90-degree domain structure epitaxial film in which orientation (100) and orientation (001) are intermingled.

[Claim 3] The thin film piezoelectric device of the claims 1 or 2 which are thin film bulk-wave resonators.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the thin film piezoelectric device used for the thin film vibrator used for a mobile transmitter etc., a thin film VCO, a membrane filter, a fluid injector, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] New communication system, such as IMT2000, is going to be introduced one after another to the demand of the service which carried out functionalization to a rapid expansion of a mobile communications commercial scene in recent years. Use frequency rises to several GHz and a frequency span is also in 5 to 20MHz or more, and the inclination to expand. Moreover, while a miniaturization and power-saving of a pocket device are advanced, as a filter for IF, the surface-acoustic-wave (Surface Acoustic Wave:SAW) device is mainly used for the row for RF. Also in the SAW element, much more RF-izing, wide-band-izing, low-loss-izing, and low-pricing are demanded simultaneously that it should correspond to a new system. Although the SAW element has so far corresponded to severe requirement specification from a user by improvement in device engineering and IE, the limitation of the improvement in a property is approaching. Therefore, quite big technical innovation is needed for the future of a SAW element.

[0003] Basic resonance is possible for the thin film bulk-wave resonator (Film Bulk Acoustic Resonator:FBAR) realized by the piezo-electric thin film apart from SAW element development on the other hand with a GIGAHERUTSU band. However, a good piezo-electric thin film did not accomplish the development in which it was not much conspicuous from the process tolerance of a substrate in which that production was difficult the thing until now, a piezo-electric thin film, and this are formed having not gone up. However, if a filter is constituted using FBAR, a microminiaturization can be carried out and monolithic integration with a semiconductor integrated circuit is possible in a GIGAHERUTSU band to the top in which low loss and wide band operation are possible. Therefore, utility value of FBAR is large towards the application to a future micro pocket machine.

[0004] PZT which is the  $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$  solid solution is a ferroelectric material which has piezoelectric [ high ]. Therefore, if PZT is used, FBAR using the PZT thin film of the polycrystal which might be able to realize FBAR in which wide band operation is possible in the high frequency band, for example, was formed of the sol gel process in Jpn.J.Appl.Phys.Vol.36 (1997) pp.6069-6072 is reported. Composition of the PZT thin film indicated by this reference is  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ .

[0005] However, in FBAR indicated by the above-mentioned reference, unless it performs bias impression for performing polarization of a PZT thin film, the resonance characteristic is not obtained. Moreover, the RF of a GIGAHERUTSU band of the resonance characteristic obtained is also inadequate for carrying out low loss and wide band operation. Therefore, improvement in the electromechanical coupling coefficient of a PZT thin film is required.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, this invention persons consider epitaxial growth

of a PZT thin film on Si substrate, and show how to grow a PZT thin film epitaxially on Si substrate, in JP,9-110592,A or JP,10-223476,A. However, in this official report, examination of the FBAR device which uses a PZT thin film is omitted.

[0007] Moreover, although it is not PZT but  $\text{PbTiO}_3$ , and the La addition  $\text{PbTiO}_3$ , having formed these as a high thin film of the amount of preferred orientation on the MgO single crystal substrate is indicated by the patent No. 2568505 official report. In this official report, a pyroelectric property is examined about these orientation films, and the large output is obtained, without performing polarization processing, when the amount of preferred orientation is high. However, application to FBAR is not indicated by this official report. Moreover, in FBAR, highly precise processing of a substrate is required, and must form a piezo-electric thin film not on the MgO substrate currently used in this official report for monolithic integration with a semiconductor integrated circuit but on Si substrate.

[0008] Thus, examination for applying a PZT thin film to FBAR until now is not performed. Therefore, it is FBAR which combined Si substrate and the PZT thin film, and the thing excellent in the resonance characteristic in which wide band operation is possible is not proposed.

[0009] Then, this invention aims at offering the thin film piezoelectric device which can realize wide band extraordinarily FBAR compared with the former.

[0010]

[Means for Solving the Problem] The above-mentioned purpose is attained by one composition of following the (1) - (3).

(1) The thin film piezoelectric device which has the metal thin film which is an epitaxial film on Si substrate, has a PZT thin film on this metal thin film, and has atomic-ratio  $\text{Ti}/(\text{Ti}+\text{Zr})$  in this PZT thin film in the range of 0.65 to 0.90.

(2) The thin film piezoelectric device of the above (1) whose aforementioned PZT thin film is a 90-degree domain structure epitaxial film in which orientation (100) and orientation (001) are intermingled.

(3) The above (1) or (2) thin film piezoelectric devices which are a thin film bulk-wave resonator.

[0011]

[Embodiments of the Invention] This invention persons traced that the resonance characteristic of FBAR which it has on Si substrate by making the epitaxially grown PZT thin film into a piezo-electric thin film was greatly dependent on composition of a PZT thin film. And it found out that it was realizable without polarization processing of wide band extraordinarily FBAR of a PZT thin film by making atomic-ratio  $\text{Ti}/(\text{Ti}+\text{Zr})$  into above-mentioned within the limits. Hereafter, the gestalt of operation of this invention is explained in detail. In addition, it is atomic ratios that all it is with  $\text{Ti}/(\text{Ti}+\text{Zr})$  in the following explanation.

[0012] Generally, it depends for the piezo-electric property of a piezo electric crystal on the array of the size of polarization of a crystal, and a polarization shaft etc. Also in the PZT thin film used by this invention, it is thought that piezoelectric [ the ] depends in the shape of [ , such as domain structure of the crystal which constitutes a thin film, a stacking tendency, and crystallinity, ] crystallinity. Expression used on these specifications is first explained in examining the shape of crystallinity of a PZT thin film.

[0013] In this specification, a single orientation film means the thing of the crystallization film with which the target crystal face is equal to a substrate front face and parallel. For example, (001), a single orientation film means a film surface and the film with which a field (001) exists in parallel mostly. Specifically, when measurement by the X diffraction is performed, it is the film of the maximum peak intensity of the field which the reflective peak intensity of things other than the field made into the purpose makes the purpose which is 5% or less preferably 10% or less. for example, a single (00L) orientation film, i.e., a c-th page single orientation film, -- 10% or less of the maximum peak intensity of the field (00L) reflection of reflectivity other than a field (00L) by membranous 2 theta-theta X diffraction -- desirable -- 5% or less of thing -- it is . in addition, this specification -- setting (00L) -- the field of a sequence (001) -- namely, (001) -- etc. (002) etc. -- it is the display which names an equivalent field generically Moreover, (H00) is the display of this appearance (100) etc. which names an equivalent (200) field generically.

[0014] Moreover, when only calling it an epitaxial film in this specification, the epitaxial film of single orientation is meant. It is the single orientation film described above as the epitaxial film of single orientation, and when the inside of a film surface is made into a X-Y side and the Z-axis is set as the direction of thickness, it is the film in which the crystal is gathering and carrying out orientation to both the X-axis, a Y-axis, and Z shaft orientations. 10% or less of the maximum peak intensity of the field which the peak intensity of reflection of things other than the field made into the purpose specifically makes the purpose when measurement by the X diffraction is performed in the first place -- desirable -- 5% or less -- it is necessary to be . an epitaxial film (001), i.e., a c-th page epitaxial film, -- membranous 2 theta-theta X diffraction -- peak intensity other than a field (00L) -- 10% or less of the maximum peak intensity of a field (00L) -- desirable -- 5% or less -- it is . In a reflective high-speed electron diffraction (Reflection High Energy Electron Diffraction:RHEED), a spot or a streak pattern needs to be shown in the second. When a ring-like pattern or a halo pattern is shown in RHEED, it cannot be said as an epitaxial film. In addition, RHEED evaluation is the index of the orientation of the crystallographic axis in a film surface.

[0015] moreover, this specification -- setting -- a 90-degree domain structure epitaxial film -- at least -- a room temperature -- setting -- the first -- membranous 2 theta-theta X diffraction -- and (00L) (H00) 10% or less of the maximum peak intensity of peak intensity other than a field, or (00L) (H00) a field -- desirable -- 5% or less -- it is necessary to be . RHEED evaluation needs to show a spot or a streak pattern to the second.

[0016] PZT has a polarization shaft in the [001] directions in the [111] directions in a tetragonal phase at \*\*\*\*\*. Generally, at a room temperature, less than [ near  $Ti/(Ti+Zr)=0.4$  ], \*\*\*\*\* and the 0.4 to 0.5 neighborhoods are called tetragonal phase more than in near  $Ti/(Ti+Zr)=0.5$ , and are called MPB composition, PZT ceramics serves as a mixed crystal of a tetragonal phase and \*\*\*\*\* , in near [ this ] MPB composition, a piezoelectric constant becomes the highest, and the outstanding resonance characteristic is obtained. For example, the above-mentioned MPB composition is used also in the polycrystal PZT thin film indicated by said Jpn.J.Appl.Phys.Vol.36 (1997) pp.6069-6072.

[0017] However, when PZT is thin-film-ized by epitaxial growth, about in the shape of what crystallinity piezoelectric [ good ] is obtained, it is not clear. Therefore, this invention persons tried to make a PZT thin film into the thin film which carried out orientation to polarization shaft orientation first, and to specifically consider as the thin film which has a tetragonal (001) orientation crystal at least. In order to consider as a tetragonal (001) orientation film, in case the thin film is grown up, it becomes important to make orientation carry out in the direction equivalent to these directions. In ordinary temperature, although PZT is a tetragonal phase, it serves as a cubic which is a parent phase above 500 degrees C. Therefore, when growth temperature can be made into 500 degrees C or more, and it could be made to grow up as an epitaxial film of cubic (100) orientation in that case and it transfers to a tetragonal phase after growth while cooling, it becomes the epitaxial film of tetragonal (001) orientation, or the 90-degree domain structure epitaxial film in which orientation (100) and orientation (001) are intermingled. It is decided by the coefficient-of-thermal-expansion difference with a substrate, the lattice constant difference with the ground (this invention metal thin film) of a PZT thin film, and the lattice constant of a PZT thin film whether to become a 90 turning-into [ a PZT thin film ]-orientation (001) epitaxial film domain structures epitaxial film.

[0018] This invention persons examined how the resonance characteristic would depend in the shape of [ of a PZT thin film ] crystallinity in FBAR of composition of being shown in drawing 1 .

[0019] FBAR to illustrate has Si (100) single crystal substrate (only henceforth Si substrate) 2 in which the beer hall 1 was formed, and forms the up electrode 6 with a thickness of 100nm it is thin from a buffer layer of with a thickness of 50nm it is thin from a silicon-oxide layer / zirconium-oxide layer / yttrium-oxide layer, a ground electrode of with a thickness of 100nm it is thin from Pt, the PZT thin film 5 with a thickness of 0.5 micrometers, and Au in this order on the Si substrate A beer hall 1 is formed by carrying out anisotropic etching of the Si from the inferior-surface-of-tongue side in drawing, and the thin film by which the laminating was carried out on it in this beer hall 1 constitutes the diaphragm. The inferior surface of tongue of the Si substrate 2 is pasted up on the base of a package 11 by the die bond



agent 10, and the upper part of a package 11 is closed with the lid 13. In addition, after this structure formed the thin film and the electrode on Si substrate and carried out etching processing, it was divided into the chip using dicing equipment, and produced this chip by pasting a package. In the package 11, the external end-connection children A and B connecting with the exterior existed, and these have connected with the ground electrode 4 and the up electrode 6 electrically through a wire 12, respectively. In this FBAR, the PZT thin film 5 on a beer hall 1, and the ground electrode 4 and the up electrode 6 which sandwiches this constitute a piezo-electric bulk oscillating element.

[0020] The ground electrode 4 was formed by the vacuum deposition. The PZT thin film 5 was formed using photo lithography technology by carrying out etching removal of the field except a beer hall 1 top partially, after carrying out film formation by plural vacuum depositions all over the Si substrate 2 upper surface. Composition of the PZT thin film 5 was set up within the limits of  $\text{Ti}/(\text{Ti}+\text{Zr})=0.3-1.0$ . The up electrode 6 was formed on the beer hall 1. The up electrode 6 was made into the shape of a rectangle, and set the flat-surface size to  $25\mu\text{m}\times 50\mu\text{m}$ .

[0021] It checked that the ground electrode 4 was an orientation (001) epitaxial film by the X diffraction and RHEED on the occasion of FBAR production. That is, the streak pattern was obtained in RHEED and peak intensity other than a field (00L) was 0.1% or less of the maximum peak intensity below limit of detection (001) (i.e., a field) in 2 theta-theta X diffraction.

[0022] Moreover, in  $\text{Ti}/(\text{Ti}+\text{Zr})=0.5-1.0$ , the PZT thin film 5 checked similarly that it was the 90-degree domain structure epitaxial film in which the orientation (001) epitaxial film or (100) orientation, and orientation (001) of a perovskite structure are intermingled. That is, the streak pattern was obtained [ in / RHEED / in any thin film ]. Moreover, in 2 theta-theta X diffraction, in the orientation (001) film, peak intensity other than a field (00L) was 0.1% or less of the maximum peak intensity below limit of detection (001) (i.e., a field), and peak intensity other than a field (00L) and (H00) a field was 0.1% or less of the maximum peak intensity below limit of detection (001) (i.e., a field) by the 90-degree domain structure film. On the other hand, the RHEED pattern was a ring-like when  $\text{Ti}/(\text{Ti}+\text{Zr})$  was less than 0.5 in the PZT thin film 5.

[0023] About the PZT thin film 5 of this FBAR, a relation with the shape of composition and crystallinity is explained based on an experimental result.

[0024] In 0.4 or less composition, the mismatch of the lattice constant of Pt and the lattice constant of PZT had large  $\text{Ti}/(\text{Ti}+\text{Zr})$ , and the crystalline high PZT thin film was not obtained. For example, the lattice constant of PZT whose  $\text{Ti}/(\text{Ti}+\text{Zr})$  is 0.4 is 0.409nm in growth temperature (600 degrees C), and, on the other hand, the lattice constant of Pt thin film which grew epitaxially on Si substrate is 0.394nm in the aforementioned growth temperature. Since the mismatch in this case is as large as 3.8%, crystallinity does not become good. When  $\text{Ti}/(\text{Ti}+\text{Zr})$  is less than 0.4, a mismatch becomes large further. On the other hand, when  $\text{Ti}/(\text{Ti}+\text{Zr})$  exceeds 0.4, a mismatch becomes small and the good epitaxial growth of a PZT thin film of it is attained. Incidentally, a mismatch is 0.75% when  $\text{Ti}/(\text{Ti}+\text{Zr})$  is 1.0.

[0025] About the PZT thin film whose  $\text{Ti}/(\text{Ti}+\text{Zr})$  is 0.5 or more, the ratio of the reflectivity I (100) of a field (100) and the reflectivity I (001) of a field (001) was investigated according to the X diffraction. A result is shown in drawing 2. Drawing 2 shows that  $\text{Ti}/(\text{Ti}+\text{Zr})$  is a single (001) orientation film less than by 0.6. On the other hand,  $\text{Ti}/(\text{Ti}+\text{Zr})$  is a domain structure film 90 degrees or more by 0.6, and a domain is increasing, so that Ti ratio becomes high. As for the crystal of PZT, the ratio (tetrapod GONARI tea) of an a-axis and c axis becomes high, so that Ti ratio becomes high. With high composition of tetrapod GONARI tea, since the lattice constant difference between an a-axis and c axis is large, it is thought that a domain comes out violently.

[0026] The result which measured the c axis lattice constant of the orientation crystal in each composition (001) to drawing 3 is shown. In addition, the dotted line shown in drawing 3 is the c axis lattice constant of PZT ceramics. Since the stress for which it depended on the lattice constant of a ground unlike the thin film does not arise with ceramics, the dotted line in drawing is an original lattice constant mostly. In spite of becoming a single orientation film as drawing 2 shows (001) when  $\text{Ti}/(\text{Ti}+\text{Zr})$  is 0.6 or less, in drawing 3, c axis is short. In this composition region, an a-axis is lengthened by the difference of a coefficient of thermal expansion with Si substrate by the cooling process after

epitaxial growth, consequently c axis becomes short rather than an a-axis. As Ti/(Ti+Zr) shows drawing 2 or more by 0.65, tetrapod GONARI tea is expensive. Therefore, a domain occurs so much and the stress by the coefficient-of-thermal-expansion difference with Si substrate in a cooling process is eased. Consequently, as shown in drawing 3, the c axis lattice constant of a PZT thin film is approaching the c axis lattice constant of ceramics.

[0027] Next, when the resonance characteristic is actually measured among the end-connection children AB of Above FBAR and Ti/(Ti+Zr) of a PZT thin film is 0.5, namely, although the stacking tendency (001) was high, when the lattice constant of c axis was small, the resonance characteristic was not obtained at all. Moreover, when Ti/(Ti+Zr) is 1.0, although the lattice constant of c axis is large (001), when a stacking tendency is low, current leak occurs between AB(s) and it has become impossible to resonance characteristic measure it. In addition, Ti/(Ti+Zr) = 1.0 are a lead titanate.

[0028] As Ti/(Ti+Zr) mentioned composition of the 0.5 neighborhoods above, in the bulk ceramics of PZT, it is called MPB composition, and near MPB composition, a piezoelectric constant is the highest and the outstanding resonance characteristic is obtained. However, even the resonance characteristic was not obtained in the PZT thin film grown epitaxially.

[0029] Then, Ti/(Ti+Zr) of PZT measured about FBAR which is 0.75. Then, sharp resonance was obtained near 2GHz. The resonance characteristic at this time is shown in drawing 4. When asked for the piezoelectric constant  $e_{33}$  and the elastic coefficient  $C_{33}$  from the resonance frequency in this resonance characteristic, and antiresonant frequency, it was  $e_{33}=14.3$  C/m<sup>2</sup> and  $C_{33}=8.8 \times 10^{10}$  N/m<sup>2</sup>, and  $e_{33}$  was a very high value. Furthermore, it was about 300 when the specific inductive capacity of a PZT thin film was estimated from the measurement result of the electrode area dependency of capacity. When the square of an electromechanical coupling coefficient  $k$  was calculated from these values, it is  $k^2=47\%$  and the value of 10 times or more was acquired compared with the former. If this property is used, FBAR of a wide band is extraordinarily realizable.

[0030] As a result of exploring the desirable composition region of a PZT thin film by shaking composition of a PZT thin film and investigating the resonance characteristic, in order to obtain the resonance characteristic which was excellent in the 90-degree domain structure epitaxial film of PZT, it turns out that it is required for Ti/(Ti+Zr) to be in the range to 0.65-0.90, and it is desirable that it is the range of 0.70 to 0.85. namely, Ti/(Ti+Zr) in a PZT thin film -- 0.65, 0.70, 0.75, 0.80, and 0. -- all these FBAR(s) showed the piezo-electric property in which the resonance characteristic was obtained in all these FBAR(s) as a result of investigating the actual resonance characteristic as 85 and 0.90, and the piezoelectric constant  $e_{33}$  was excellent in with two or more 10 C/m, and the electromechanical coupling coefficient  $k^2$  was excellent with 30% or more moreover, the above-mentioned atomic ratio -- 0.70, 0.75, and 0. -- in FBAR set to 80 and 0.85, the property in which the piezoelectric constant  $e_{33}$  was excellent in with two or more 14 C/m, and the electromechanical coupling coefficient  $k^2$  was extremely excellent with 40% or more was realized

[0031] It turns out that the composition range which shows piezoelectric [ the epitaxially grown PZT thin film was excellent in in FBAR from the above result ] is not what can be guessed from the desirable composition range known in ceramics (bulk object) or the polycrystal thin film. In FBAR using the epitaxially grown PZT thin film, the high property which is not in the former is acquired by shifting Ti/(Ti+Zr) of a PZT thin film from the optimal composition in bulk ceramics.

[0032] This invention persons considered as follows the reason which shows the behavior in which the composition dependency of the piezo-electric property in a PZT thin film completely differed from PZT ceramics. That is, it is thought that the conditions which show piezoelectric [ excellent in the PZT thin film ] are two of thing \*\*s with the lattice constant of c axis that the (i) spontaneous polarization  $P_s$  is equal to \*\* namely, (001) that a stacking tendency is high, (ii) large [  $P_s$  ], namely, large. However, it is [ in / the PZT thin film grown epitaxially / both ] impossible to satisfy the two above-mentioned condition, in view of the result shown in drawing 2 and drawing 3. Therefore, while satisfying composition of a PZT thin film to some extent at FBAR equipped with the PZT thin film which grew epitaxially on Si substrate through Pt thin film which is an epitaxial film, when the above-mentioned conditions (ii) shall satisfy the above-mentioned conditions (i) to some extent, it is thought that the

outstanding resonance characteristic is obtained.

[0033] It is as follows when the reason for limitation of  $Ti/(Ti+Zr)$  in this invention is explained based on this consideration. Although it will be in single (001) orientation or the state near this for  $Ti/(Ti+Zr)$  to be less than 0.65, since c axis contracts, it is thought that piezoelectric is not obtained. Moreover, or less by 0.4, the mismatch of the lattice constant of a PZT thin film and a substrate becomes large, and the good epitaxial growth of the above-mentioned atomic ratio becomes impossible. On the other hand, if  $Ti/(Ti+Zr)$  exceeds 0.90, although the c axis of an orientation (001) crystal is fully extended, since PZT of this composition has the large difference of the lattice constant of an a-axis and c axis, a lattice defect is produced on the domain boundary in the PZT thin film used as domain structure, and it is thought that electric leak will occur between an up electrode and a ground electrode by this.

[0034] The composition of each part of a thin film piezoelectric device, next the composition of each part of the thin film piezoelectric device of this invention are explained more to a detail.

[0035] In a substrate this invention, Si is used as a substrate. Since the PZT epitaxial film which was excellent in the property is obtained when it uses so that especially the field (100) of Si single crystal may turn into a substrate front face, it is desirable. Moreover, it is desirable also at the point that anisotropic etching can be effectively used in a FBAR production process in the case of beer hall formation. In addition, as for Si substrate, and a metal thin film (ground electrode), a PZT thin film and the buffer layer mentioned later, it is desirable that the shafts which exist in each field are parallel.

[0036] As for the buffer layer 3 which exists between a metal thin film (ground electrode 4) and a substrate 2, in buffer-layer drawing 1, preparing, although it is not indispensable is desirable. This buffer layer has a function as an etching stopper layer at the time of forming a beer hall on Si substrate by the function to grow a quality metal thin film epitaxially, the function as an insulator, and etching processing.

[0037] In the thin film piezoelectric device of this invention, a metal thin film is prepared on Si substrate as one side of the electrode of the couple which sandwiches a PZT thin film, and a ground of a PZT thin film. In order to obtain a crystalline good PZT thin film, it is necessary to form this metal thin film as an epitaxial film near a single crystal. In order to form a metal thin film as such an epitaxial film, it is desirable to use the method indicated by JP,9-110592,A by these people. By this method, a metal thin film is made with an epitaxial film by preparing the buffer layer containing  $ZrO_2$  thin film of orientation (001), a stabilized-zirconia thin film, a rare-earth-elements oxide thin film, etc. on Si single crystal substrate, forming the perovskite layer of the orientation which consists of  $BaTiO_3$  grade (001) on this buffer layer, and forming the metal thin film which consists of Pt etc. on this perovskite layer. In this method, a perovskite layer is prepared on a buffer layer because Pt cannot serve as orientation (111) or a polycrystal and cannot form Pt (100) single orientation film, if Pt thin film is directly formed on  $ZrO_2$  (001) thin film. Since grid mismatching is large, Pt serves as orientation (111) between  $ZrO_2$  (001) field and Pt (100) side on  $ZrO_2$  (001) thin film because it grows considering a field stable (111) in energy as a growth side rather than it grows up considering a field as a growth side rather than Pt grows epitaxially namely, (100).

[0038] However, formation of the above-mentioned perovskite layer takes time and effort, and it is homogeneous especially and it is difficult to form a perovskite layer with the composition as a design. In case  $BaTiO_3$  thin film is specifically formed as a perovskite layer on the buffer layer containing Zr, the orientation (110) plain-gauze cone matter of  $BaZrO_3$  grade is easy to be formed. Moreover, although the vacuum deposition which supplies metallic fumes to a substrate front face in a oxidizing gas is used as a method of forming the homogeneous thin film of a large area, when forming  $BaTiO_3$  thin film by this method, and it deposits on a substrate front face as an oxide, it is necessary by above-mentioned JP,9-110592,A to control the evaporation of Ba and Ti correctly to be set to  $Ba:Ti=1:1$ .

[0039] Then, it is desirable to use the buffer layer explained below as a buffer layer which can form Pt thin film which is an epitaxial film, without preparing  $BaTiO_3$  thin film.

[0040] It is the feature that, as for this buffer layer, an interface with a metal thin film includes a {111} facet side. Since the touch area of a buffer layer and a metal thin film increases by existence of a facet side, there is also an advantage that ablation of the metal thin film which may be produced in the micro-

machining process at the time of producing FBAR can be suppressed.

[0041] The \*\* type view of the facet side on the front face of a buffer layer is shown in drawing 5 (a). This facet side is expanded and shown in drawing 5 (b). Since a buffer layer is the epitaxial film of cubic (100) orientation, tetragonal (001) orientation, or monoclinic system (001) orientation, this facet side is a {111} facet side. A metal thin film grows epitaxially as {111} orientation films on the {111} facet side of a buffer layer. With growth of a metal thin film, the crevice constituted by the facet side is filled, and finally, as shown in drawing 5 (c), the front face of a metal thin film becomes flat, and it becomes parallel [ this front face ] to a substrate front face. Although this front face turns into a cubic (100) side, there is also with a tetragonal (001) side and a bird clapper by distortion of a crystal lattice etc.

[0042] Although especially the size of a facet side is not limited, if the size when projecting on the flat surface which intersects perpendicularly in the height of a facet side, i.e., the field of a buffer layer, is too small, since the effect by having established the facet side in the buffer-layer front face will become small, as for a projection size, it is desirable that it is 5nm or more. If a metal thin film is not thickened in connection with it, a metal thin film front face stops on the other hand, becoming flat when this projection size is large. However, since it will become easy to generate a crack if a metal thin film is thickened, as for the above-mentioned projection size, it is desirable that it is 30nm or less. In addition, it asks for the above-mentioned projection size from the transmission-electron-microscope photograph of a buffer-layer cross section.

[0043] The ratio of the facet side in the above-mentioned interface is 90% or more more preferably 80% or more. If the ratio of a facet side is too low, it will become difficult to grow up a metal thin film as a good epitaxial film. In addition, the ratio of the facet side in this specification is the surface ratio for which it asked as follows from the transmission-electron-microscope photograph of a buffer-layer cross section. When the length (the length of field inboard) of the measuring object field on the front face of a buffer layer is set to B and the sum total length of a front face (except a facet side) parallel to the inside of a field is set to H, the above-mentioned ratio is expressed with  $[1 - (H/B)^2]$ . Length B of the above-mentioned measuring object field may be 1 micrometers or more.

[0044] In order to form a {111} facet side in a front face, as for a buffer layer, it is desirable to make into a principal component the zirconium oxide which made the rare-earth-elements oxide the principal component, made the zirconium oxide the principal component, or replaced a part of Zr by rare earth elements or the alkaline-earth element. In addition, the rare earth elements in this specification shall contain Sc and Y. As for such a buffer layer, it is possible at the time of cubic (100) orientation or monoclinic system (001) orientation to make a facet side appear on a front face.

[0045] If rare earth elements and an alkaline-earth element are expressed with R, composition of a buffer layer can be expressed with  $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ . Although cubic  $\rightarrow$  tetragonal  $\rightarrow$  monoclinic system and phase transition are produced applying [ which is  $x=0$  ] it to a room temperature from an elevated temperature ( $ZrO_2$ ), a cubic stabilizes it by addition of rare earth elements or an alkaline-earth element. Generally the oxide which added rare earth elements or the alkaline-earth element is called stabilized zirconia to  $ZrO_2$ . It is desirable to use rare earth elements as an element for  $ZrO_2$  stabilization in this invention.

[0046] In this invention, if a facet side can be formed, especially x in  $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$  will not be limited. however, to Jpn.J.Appl.Phys.27(8) L1404-L1405 (1988) In the rare-earth-elements stabilized zirconia, the bird clapper is reported to the tetragonal phase or the monoclinic system crystal by the composition region whose x is less than 0.2. Moreover, in the composition region used as a tetragonal phase or monoclinic system, orientation sides other than what it is going to obtain mix in J.Appl.Phys.58 (6)2407-2409 (1985), and it is reported to it that the epitaxial film of single orientation is not obtained. However, as a result of this invention persons' repeating examination, by using the vacuum deposition mentioned later, x is that at least less than 0.2 composition can be grown epitaxially, and good crystallinity is acquired. Since insulation resistance becomes high and a leakage current becomes small,  $ZrO_2$  film of a high grade is desirable when it needs an insulating property. However, in order to make formation of a facet side easy, it is desirable to make x or more into 0.2.

[0047] On the other hand, although x is a cubic in the composition region exceeding 0.75 when forming

a buffer layer in contact with Si single crystal substrate, single (100) orientation is hard to be acquired, and the crystal of orientation (111) will mix or it will become single (111) orientation. Therefore, in case a buffer layer is directly formed on Si single crystal substrate, it is desirable to make x especially or less into 0.50 0.75 or less in  $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ .

[0048] However, by forming a buffer layer through a suitable ground layer on Si single crystal substrate, even when x is large, a buffer layer can be made into cubic (100) single orientation. As such a ground layer, the thin film of the cubic (100) orientation which consists of a zirconium oxide or a stabilized zirconia, tetragonal (001) orientation, or monoclinic system (001) orientation is desirable. In addition, in a ground layer, x will be set as a small value rather than a buffer layer.

[0049] What is necessary is just to choose suitably the rare earth elements which a stabilized-zirconia thin film contains according to the lattice constant of the thin film which touches a stabilized-zirconia thin film, or a substrate, so that the lattice constant of these and a stabilized-zirconia thin film may match. Although the lattice constant of a stabilized zirconia is changeable if x is changed with the kind of rare earth elements fixed, in change of only x, the field which can be matching adjusted is narrow. However, since a lattice constant can be changed comparatively greatly if rare earth elements are changed, optimization of matching becomes easy. For example, a lattice constant can be enlarged, if it changes to Y and Pr is used.

[0050] In addition, although the zirconium oxide which does not include an oxygen defect is expressed with a chemical formula  $ZrO_2$ , with the kind, amount, and valence of the stabilization element which added the stabilized zirconia, the amount of oxygen changes and delta in  $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$  is usually set to 0-1.0.

[0051] A buffer layer may be the inclination composition structure with continuous composition of being, carrying out and changing gradually. When considering as inclination composition structure, it is desirable that x in  $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$  considers as the composition which increases toward a front-face side (metal thin film side) from the rear-face side of a buffer layer. If a ground layer considers it a part of buffer layer when preparing the above-mentioned ground layer, this buffer layer can be called that from which composition changes gradually.

[0052] Although the rare earth elements used for a buffer layer should just choose at least one sort of Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu, since what is easy to serve as hexagonal rare earth a type structure exists in a rare-earth-elements oxide, it is desirable to choose the element which is stabilized and serves as a cubic oxide. What is necessary is for at least one sort of Sc, Y, Ce, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu to be desirable, and just to specifically, choose suitably according to the lattice constant when considering as a shell and an oxide among these, or other conditions.

[0053] You may introduce an additive into a buffer layer for a property improvement. For example, aluminum and Si are effective in raising membranous resistivity. Furthermore, transition-metals elements, such as Mn, Fe, Co, and nickel, can form the level (trap level) by the impurity into a film, and conductive control is attained by using this level.

[0054] In addition, now in  $ZrO_2$  thin film used as a ground layer or a buffer layer, the upper limit of the ratio of Zr is about 99.99mol%. Moreover, with the present high grade-ized technology, since separation with  $ZrO_2$  and  $HfO_2$  is difficult, the purity of  $ZrO_2$  has usually pointed out the purity in Zr+Hf. Therefore, although the purity of  $ZrO_2$  in this specification is the value computed by having considered that Hf and Zr were these elements, since  $HfO_2$  functions completely like  $ZrO_2$  in the  $ZrO_2$  above-mentioned thin film, a problem does not have it. Moreover, this is the same also in the above-mentioned stabilized zirconia.

[0055] Although what is necessary is just to set up suitably so that especially buffer layer thickness may not be limited but the facet side of a suitable size may be formed, 5-1000nm is 25-100nm more preferably. When it is difficult to form a uniform facet side if a buffer layer is too thin and it is too thick, a crack may occur in a buffer layer. In addition, a ground layer serves as a homogeneous epitaxial film, ground layer thickness has a flat front face, and although what is necessary is just to determine suitably that a crack will not occur, it is usually desirable to be referred to as 2-50nm.

[0056] The metal thin film used as a metal thin film ground electrode is an epitaxial film, and should just be an orientation (100) film or (001) an orientation film. If a PZT thin film is formed on the good metal thin film of crystallinity and front-face nature, various electron devices, such as a thin film bulk resonator with a good property, will be realized. Moreover, since a metal thin film plays the role which absorbs stress in a thin film layered product, it also shows the effect which prevents the crack initiation of the thin film formed on a metal thin film.

[0057] When using the buffer layer to which a facet side exists in a front face, the metal thin film prepared in the front face grows filling the crevice constituted by the facet side, as mentioned above, and finally, a metal thin film front face becomes flat, and it becomes parallel to a substrate front face. At this time, although the metal thin film is usually the cubic epitaxial film in which the field (100) carried out orientation to the film surface at parallel, a crystal deforms it with stress, for example, there is also with the epitaxial film of tetragonal (001) orientation, and a bird clapper.

[0058] As for a metal thin film, it is desirable to make at least one sort of Pt, Ir, Pd, and Rh into a principal component, and it is desirable to consist of alloys containing the simple substances of these metals or these metals. Moreover, the metal thin film may consist of two or more sorts of thin films from which composition differs.

[0059] Although the thickness of a metal thin film changes with uses, 10-500nm, it is 50-150nm more preferably, and it is preferably desirable that it is thin to the grade which does not spoil crystallinity and front-face nature. In order to more specifically bury the irregularity constituted by the facet side of a buffer layer, it is desirable to set thickness to 30nm or more, and thickness, then sufficient surface flat nature 100nm or more are obtained. Moreover, in order to make it fully function as an electrode, it is desirable to set thickness to 50-500nm.

[0060] in addition, the specific resistance of a metal thin film -- desirable -- 10-7-103-ohmcm -- they are 10-7 - 10-2ohmcm more preferably

[0061] As for a PZT thin film PZT thin film, it is desirable that it is the 90-degree domain structure epitaxial film in which it grows epitaxially as mentioned above, and orientation (100) and orientation (001) are intermingled. And Ti/(Ti+Zr) of a PZT thin film is above-mentioned within the limits. Although the PZT thin film was formed by plural vacuum depositions in the above-mentioned example, it can also be formed by for example, the MBE method, the RF ignition-magneto RONSU packing method, etc. Although what is necessary is just to set up the thickness of a PZT thin film suitably according to the resonance frequency needed, it is usually chosen from the range of 0.05-5 micrometers.

[0062] Usually, although PZT means the  $\text{PbZrO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  solid solution, in this invention, atomic-ratio  $\text{Pb}/(\text{Ti}+\text{Zr})$  does not need to be 1. However, it is 0.8-1.3 preferably and is 0.9-1.2 more preferably. Good crystallinity is acquired by making  $\text{Pb}/(\text{Ti}+\text{Zr})$  into such a range. Moreover, the ratio of O to Ti+Zr is not limited to 3. Since there are some which construct the perovskite structure stabilized in an oxygen defect or hyperoxia depending on perovskite material, atomic-ratio  $\text{O}/(\text{Ti}+\text{Zr})$  is usually 2.7 to about 3.3. In addition, composition of a PZT thin film can be measured by X-ray fluorescence.

[0063] In this invention, although it is desirable to consist of Pb, Zr, and Ti as for a PZT thin film, you may contain the alloying element and impurity element other than these. For example, with the present high grade-ized technology, since separation with  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{HfO}_2$  is difficult, into a PZT thin film,  $\text{HfO}_2$  may mix as an impurity. However, it is satisfactory in order that the influence in the property of a PZT thin film with big mixing of  $\text{HfO}_2$  may not give. As the impurity element which exists in a PZT thin film, or an alloying element, rare earth elements (Sc and Y are included), and Bi, Ba, Sr, calcium, Cd, K, Na, Mg, Nb, Ta, Hf, Fe, Sn, aluminum, Mn, Cr, W and Ru are mentioned, for example. In this invention, rare earth elements, and Bi, Ba, Sr, calcium, Cd, K, Na and Mg shall replace Zr among these substitution element or an impurity element, Nb, Ta, Hf, Fe, Sn, aluminum, Mn, Cr, W, and Ru calculate  $\text{Ti}/(\text{Ti}+\text{Zr})$  as what replaces Ti, and the result should just be in aforementioned within the limits. The substitutional rate of the substitution element in Pb, Zr, and Ti or an impurity element is 5% or less more preferably 10% or less, respectively. In addition, in the PZT thin film, other elements, for example, Ar, N, H, Cl, C, Cu, nickel, Pt, etc., may be contained as a minute amount additive or an unescapable impurity.



[0064] The crystallinity of crystallinity and a front-face nature buffer layer, a metal thin film, and a ground layer can be evaluated by the half-value width of the rocking curve of the reflective peak in XRD (X diffraction), and the pattern of a RHEED image. Moreover, the pattern and transmission electron microscope of a RHEED image can estimate front-face nature.

[0065] Specifically in an X diffraction, it is desirable in the buffer layer of a field (200) or (002) the field [rare earth c type structure to have the crystallinity of the grade from which each half-value width of the rocking curve of reflection (400) of field] becomes 1.50 degrees or less. In addition, although there is especially no lower limit of the half-value width of a rocking curve, and it is so desirable that it is small, now, generally, about 0.7 degrees especially of the aforementioned lower limits are about 0.4 degrees. Moreover, in RHEED, when irregularity will exist in the front face when an image is a spot-like, and it is a streak-like, a front face will be flat. And all will be excellent in crystallinity with the case, if the RHEED image is sharp.

[0066] It is desirable to use a vacuum deposition, the MBE method, the RF magnetron-sputtering method, etc. for formation of the formation method buffer layer and a metal thin film, and it is desirable to use the method especially indicated by JP,10-17394,A.

[0067] in addition, this invention can be applied also to the piezoelectric device by which an effect is most used for the high in addition thin film vibrator for mobile communications, a thin film VCO, a membrane filter, the high-speed frequency synthesizer for frequency hopping, a fluid injector, etc., when applied to FBAR

[0068]

[Effect of the Invention] In the thin film piezoelectric device of this invention, in the epitaxially grown PZT thin film, since composition and the crystalline array are optimized, highly efficient piezo-electric devices, such as wide band extraordinarily FBAR, are realizable. Moreover, the outstanding piezo-electric property can be realized, without carrying out polarization processing of the PZT thin film.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## PRIOR ART

---

[Description of the Prior Art] New communication system, such as IMT2000, is going to be introduced one after another to the demand of the service which carried out functionalization to a rapid expansion of a mobile communications commercial scene in recent years. Use frequency rises to several GHz and a frequency span is also in 5 to 20MHz or more, and the inclination to expand. Moreover, while a miniaturization and power-saving of a pocket device are advanced, as a filter for IF, the surface-acoustic-wave (Surface Acoustic Wave: SAW) device is mainly used for the row for RF. Also in the SAW element, much more RF-izing, wide-band-izing, low-loss-izing, and low-pricing are demanded simultaneously that it should correspond to a new system. Although the SAW element has so far corresponded to severe requirement specification from a user by improvement in device engineering and IE, the limitation of the improvement in a property is approaching. Therefore, quite big technical innovation is needed for the future of a SAW element.

[0003] Basic resonance is possible for the thin film bulk-wave resonator (Film Bulk Acoustic Resonator: FBAR) realized by the piezo-electric thin film apart from SAW element development on the other hand with a GIGAHERUTSU band. However, a good piezo-electric thin film did not accomplish the development in which it was not much conspicuous from the process tolerance of a substrate in which that production was difficult the thing until now, a piezo-electric thin film, and this are formed having not gone up. However, if a filter is constituted using FBAR, a microminiaturization can be carried out and monolithic integration with a semiconductor integrated circuit is possible in a GIGAHERUTSU band to the top in which low loss and wide band operation are possible. Therefore, utility value of FBAR is large towards the application to a future micro pocket machine.

[0004] PZT which is the  $\text{PbZrO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  solid solution is a ferroelectric material which has piezoelectric [ high ]. Therefore, if PZT is used, FBAR using the PZT thin film of the polycrystal which might be able to realize FBAR in which wide band operation is possible in the high frequency band, for example, was formed of the sol gel process in Jpn.J.Appl.Phys.Vol.36 (1997) pp.6069-6072 is reported. Composition of the PZT thin film indicated by this reference is  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ .

[0005] However, in FBAR indicated by the above-mentioned reference, unless it performs bias impression for performing polarization of a PZT thin film, the resonance characteristic is not obtained. Moreover, the RF of a GIGAHERUTSU band of the resonance characteristic obtained is also inadequate for carrying out low loss and wide band operation. Therefore, improvement in the electromechanical coupling coefficient of a PZT thin film is required.

---

[Translation done.]



## NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the cross section showing the example of FBAR.

[Drawing 2] It is the graph which shows the relation of  $I(100)/I(001)$  and composition in the epitaxially grown PZT thin film.

[Drawing 3] It is the graph which shows the relation of the c axis lattice constant of an orientation crystal and composition in the epitaxially grown PZT thin film (001).

[Drawing 4] It is the graph which shows the resonance characteristic of FBAR which applied this invention.

[Drawing 5] (a) is the \*\* type view of the {111} facet side on the front face of a buffer layer, (b) is the enlarged view and (c) is the \*\* type view showing the state where the metal thin film was formed on this facet side.

[Description of Notations]

- 1 Beer Hall
- 2 Si Substrate
- 3 Buffer Layer
- 4 Ground Electrode
- 5 PZT Thin Film
- 6 Up Electrode
- 10 Die Bond Agent
- 11 Package
- 12 Wire
- 13 Lid
- A, B External end-connection child

---

[Translation done.]

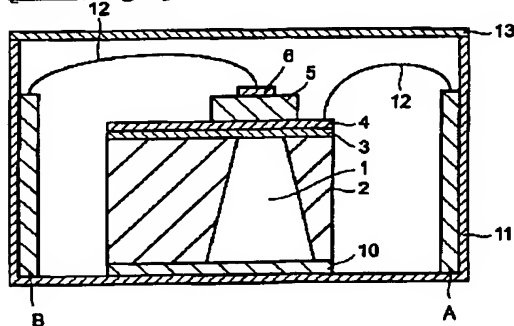
## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

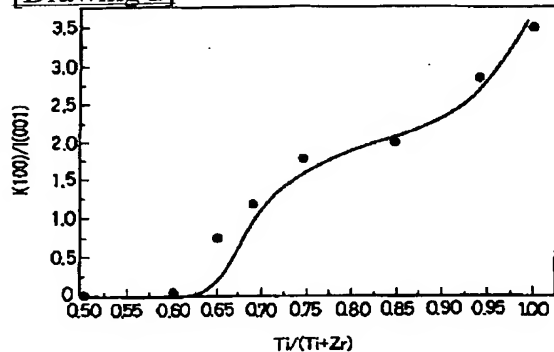
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

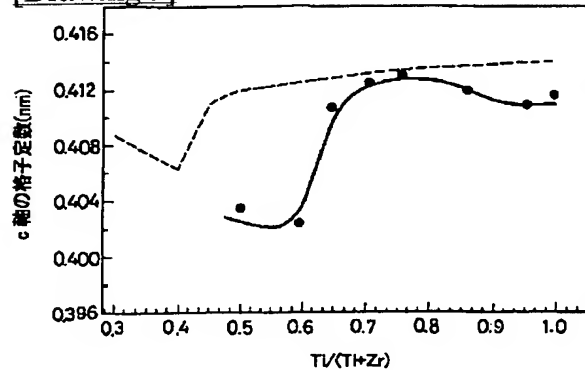
[Drawing 1]



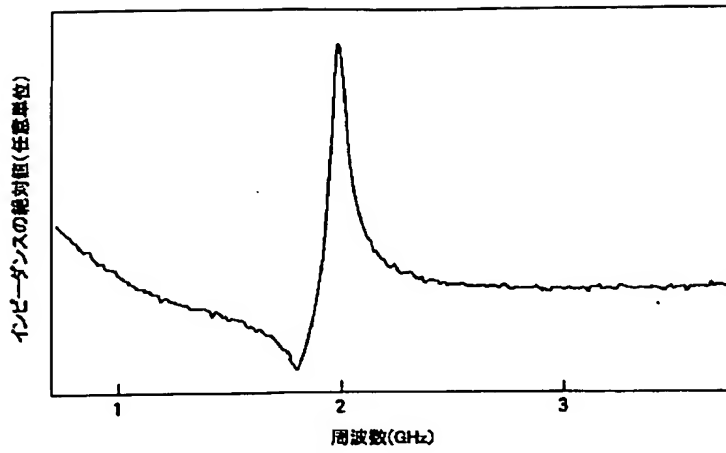
[Drawing 2]



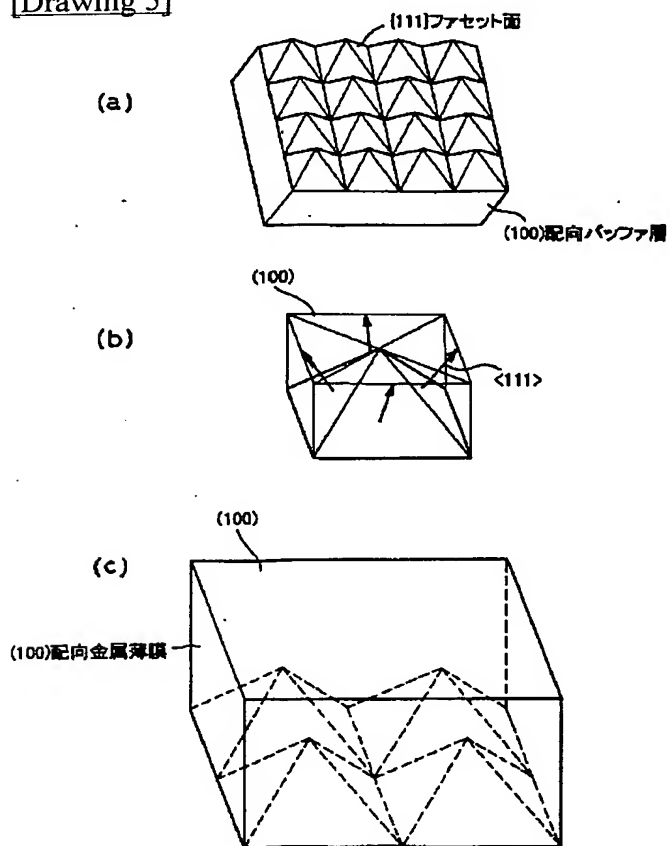
[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Drawing 5]



[Translation done.]